

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0059111
Application Number

출원 년 월 일 : 2002년 09월 28일
Date of Application SEP 28, 2002

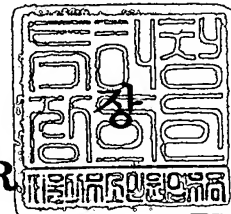
출원인 : 학교법인 포항공과대학교
Applicant(s) POSTECH FOUNDATION



2003 년 05 월 15 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

| | |
|------------|---|
| 【서류명】 | 특허출원서 |
| 【권리구분】 | 특허 |
| 【수신처】 | 특허청장 |
| 【제출일자】 | 2002.09.28 |
| 【발명의 명칭】 | 이트륨이 도핑된 비스무스 티타네이트 박막 및 이의 제조 방법 |
| 【발명의 영문명칭】 | YTTRIUM-DOPPED BISMUTH TITANATE THIN FILM AND PREPARATION THEREOF |
| 【출원인】 | |
| 【명칭】 | 학교법인 포항공과대학교 |
| 【출원인코드】 | 2-1999-900096-8 |
| 【대리인】 | |
| 【성명】 | 오규환 |
| 【대리인코드】 | 9-1998-000435-1 |
| 【포괄위임등록번호】 | 2000-016245-0 |
| 【대리인】 | |
| 【성명】 | 장성구 |
| 【대리인코드】 | 9-1998-000514-8 |
| 【포괄위임등록번호】 | 2000-016240-3 |
| 【발명자】 | |
| 【성명의 국문표기】 | 이시우 |
| 【성명의 영문표기】 | RHEE, Shi Woo |
| 【주민등록번호】 | 520225-1066710 |
| 【우편번호】 | 790-751 |
| 【주소】 | 경상북도 포항시 남구 지곡동 756번지 교수아파트 9-1301 |
| 【국적】 | KR |
| 【발명자】 | |
| 【성명의 국문표기】 | 강상우 |
| 【성명의 영문표기】 | KANG, Sang Woo |
| 【주민등록번호】 | 740423-1051517 |
| 【우편번호】 | 140-190 |
| 【주소】 | 서울특별시 용산구 후암동 254-40 |
| 【국적】 | KR |

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인

오규환 (인) 대리인

장성구 (인)

【수수료】

【기본출원료】

14 면 29,000 원

【가산출원료】

0 면 0 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

9 항 397,000 원

【합계】

426,000 원

【감면사유】

학교

【감면후 수수료】

213,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 BT0에 이트륨(yttrium)이 도핑(dopping)된 BYT 박막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 BYT 박막은 분극 수치 및 전기적 피로 수준이 향상되어 우수한 강유전 특성을 가지며, 따라서 고속, 대용량, 저전력 및 비휘발성 특성을 갖는 FRAM(ferroelectric random access memory) 소자 등에 유용하게 사용될 수 있다.

【대표도】

도 1a

【명세서】

【발명의 명칭】

이트륨이 도핑된 비스무스 티타네이트 박막 및 이의 제조방법{YTTRIUM-DOPPED
BISMUTH TITANATE THIN FILM AND PREPARATION THEREOF}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 따른 BYT 박막(a)과 기존의 BLT 박막(b)의 열처리 온도에 따른 결정성을 비교하여 나타낸 것이고,

도 2는 본 발명에 따른 BYT 박막의 분극 특성을 나타낸 것이고,

도 3은 본 발명에 따른 BYT 박막의 전기적 피로를 나타낸 것이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<4> 본 발명은 BTO($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$)에 이트륨(yttrium)이 도핑(dopping)된, 강유전 특성을 더욱 향상시킨 비스무스 티타네이트 박막(이하, 'BYT 박막'이라 함) 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

<5> 최근에는 많은 정보가 전자기를 통하여 처리되는데 이 정보를 저장하는 전자부품이 바로 메모리(memory) 소자이다. 메모리 소자에는 자기 메모리 소자, 광 메모리 소자, IC(integrated circuit) 메모리 소자 등 많은 종류가 있으며, 가장 이상적인 메모리 소

자는 고밀도의 집적이 가능하고 고속으로 동작이 가능하며 비휘발성 특성을 갖는 것이다. 현재 가장 널리 사용되고 있는 메모리 소자인 DRAM(dynamic random access memory) 소자는 고밀도 집적으로 제작이 가능하고 전기적으로 쓰고 지울 수 있으며 HDD(hard disk drive)처럼 회전 기기나 헤드 부분 등이 필요하지 않아 소형화와 전자화에 적합하다는 장점이 있으나, 전원을 끊으면 저장된 정보가 소실되어 버리는 휘발성을 나타낸다는 단점이 있다. 한편, FRAM(ferroelectric random access memory) 소자는 DRAM 소자와 같은 고속, 대용량, 저전력을 가지면서도 비휘발성 특성까지 갖춘 이상적인 메모리로서 최근 유용하게 사용되고 있다.

<6> BTO($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$)는 675°C 의 큐리 온도 (Curie temperature)에서 상전이를 하는 널리 알려진 강유전체이다. 이는 비스무스 티타네이트계 (bismuth titanate family) 중의 하나로서 그 일반형은 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)\text{M}_{n-1}\text{R}_n\text{O}_{3n+1}$ 이고, BTO의 경우 $n=3$ 에 해당한다. M의 자리를 차지하는 원소들은 Bi, Ba, Sr, K, Ca, Na, Pb 등의 희토류 (rare earth) 원소들이고, R의 자리를 차지하는 원소들은 크기가 좀 더 작은 Ti, Nb, Ta, Fe, W, Mo, Ga, Cr 등의 원소들이다. BTO는 a축의 길이가 5.448 \AA , b축의 길이가 5.441 \AA , 그리고 c축의 길이가 32.83 \AA 인 사정방계(orthorhombic) 구조를 가지고 있으며, $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ Bi 산화물 층과 $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12})^{2-}$ 페로브스카이트(perovskite) 층으로

이루어져 있고, $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ Bi 산화물 층들 사이에 세 층으로 이루어진 $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12})^{2-}$ 페로브스카이트 층들이 샌드위치 형태로 존재한다. BTO의 자발 분극은 페로브스카이트 층에 위치하고 있는 Ti 이온의 이동에 의해 발생하고, 자발 분극의 방향은 b-c 면상에서 b축 방향으로 4.5° 의 각도를 이루고 있으며, 자발 분극의 크기는 b축 방향으로 $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, c축 방향으로 $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 값을 갖는다. 항전계의 경우도 역시 방향성을 가져서 b축 방향으로 $50 \text{ kV}/\text{cm}$, c축 방향으로 $3.5 \text{ kV}/\text{cm}$ 의 값을 갖는다. 그러나, 이러한 BTO는 일정 회수 이상의 분극 반전 이후 잔류 분극 값이 감소하는 전기적 피로 현상을 나타낸다는 단점이 있다.

<7> 한편, SBT($\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$) 박막의 경우 전기적 피로가 10^{10} 회(cycles)까지 나타나지 않으나, 결정화 온도(800°C 이상)가 높다는 단점을 가지고 있다. 또 다른 강유전체인 PZT($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$) 박막의 경우에는 결정화 온도는 상대적으로 낮지만 10^6 회만 되어도 전기적 피로가 나타난다는 단점이 있다.

<8> 이에 당업계에서는 이러한 문제를 해결하기 위해 많은 연구를 진행하였으며, 이에 따라 BTO 박막에 La를 도핑한 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) 박막을 개발한 바 있다. 이 BLT 박막은 기존에 알려진 강유전체의 단점을 보완한 강유전 물질로서 결정화 온도가 700°C 정도로 SBT 보다 낮고 전기적 피로가 10^{10} 회까지 나타나지 않는다는 장점이 있다(B. H. Park, et al., *NATURE*, 401(14), 682(1999)).

<9> 본 발명자들은 여기에 더하여 상기한 BLT 박막보다 강유전 특성이 더욱 향상된 유전체를 개발하기 위해 계속 연구를 진행하던 중 La보다 산화막 형성 에너지(heat of formation)가 작은 이트륨(yttrium)(Y_2O_3 : $-1815 \text{ kJ}/\text{mole}$; La_2O_3 : $-1703.2 \text{ kJ}/\text{mole}$)을

사용하여 유전체 박막을 도핑(dopping)할 경우 강유전 특성이 더욱 개선될 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하게 되었다.

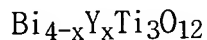
【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<10> 본 발명의 목적은 강유전 특성이 향상된 유전체 박막, 이의 제조방법 및 상기 박막을 포함하는 소자를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<11> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에서는 하기 화학식 1의 조성을 가진 비스무스 이트륨 티타네이트(BYT) 박막, 이의 제조방법 및 상기 BYT 박막을 포함하는 소자를 제공한다:

<12> 【화학식 1】



<13> 상기 식에서, x는 0.1 내지 2이다.

<14> 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

<15> 본 발명은 강유전체인 BTO($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$)에 이트륨(Y)을 도핑함으로써 유전 특성이 더욱 개선된 BYT 박막을 수득하는 것을 특징으로 한다.

<16> 본 발명에 따른 BYT 박막은 무기 기판상에 비스무스(Bi) 전구체, 티타늄(Ti) 전구체 및 이트륨(Y) 전구체의 각각의 증기를 도입하여 기판과 접촉시킴으로써 화학적 증착

법을 이용하여 수득할 수 있으며, 바람직하게는 DLI-MOCVD(Direct Liquid Injection-metal-organic chemical vapor deposition) 공정을 이용할 수 있다. 구체적으로, 박막을 구성하는 성분의 전구체 각각을 미리 용매에 용해시키고, 이 용액을 기화기에 주입하여 200 내지 300 °C에서 기화시켜, 이를 반응기로 동시에 공급함으로써 기판상에 증착시킬 수 있다. 이 때 반응 기체로는 산소 10 내지 500 sccm을 사용하고, 주입 속도는 0.01 내지 20 ml/분, 압력은 0.01 내지 10 torr로 하고, 운반기체로는 Ar, N₂ 등을 사용하며, 증착온도는 250 내지 500 °C로 실시한다. 그러나, 이러한 조건은 사용하는 반응기, 기화기, 증착시키고자 하는 박막의 조성 등에 따라 달라질 수 있다.

<17> 또한, 기판으로는 통상적인 것을 사용할 수 있는데, 구체적인 예로는 Si, Pt, Ir, Ru, IrO₂, RuO₂ 등을 들 수 있다.

<18> 상기 Bi 전구체로는 Bi(Ph)₃, Bi(tmhd)₃(tmhd = 테트라메틸헵타디오네이트), Bi(CH₃)₃, Bi(O-t-C₄H₉)₃, Bi(C₇H₇)₃ 또는 Bi(O-t-C₅H₁₁)₃을 사용할 수 있으며, Ti 전구체로는 Ti(dmae)₄ (dmae = 디메틸아미노에톡사이드) 및 Ti(dmap)₄ (dmap: 디메틸아미노프로판올) 같은 Ti 알콕시아민 화합물, Ti(OiPr)₄ 같은 Ti 알콕사이드 화합물 또는 Ti(N(C₂H₅)₂)₄, Ti(N(CH₃)₂)₄ 및 Ti(N(C₂H₅)(CH₃))₄ 같은 Ti 아미도 화합물을 사용할 수 있으며, Y 전구체로는 Y(tmhd)₃-PMDT, Y(tmhd)₃ 또는 Y(N(Si(CH₃)₃)₂)₃를 사용할 수 있다.

<19> 본 발명에서는 또한 물리적 증착법인 스퍼터링(sputtering) 방법을 사용하여 BYT 박막을 증착할 수도 있는데, 즉, BYT 조성의 타겟을 만들어 스퍼터링 장비에 장착하고 통상의 스퍼터링 공정을 이용하여 BYT 막을 증착시킬 수 있다. 스퍼터링 공정에서는 산

소, N_2O 등의 플라즈마를 이용하여 산소를 공급하며, 플라즈마에 의한 전구체들의 증착 효율 및 분해 효율을 증가시키기 위해 Ar, He 같은 비활성 기체도 사용할 수 있다.

<20> 이어서, 본 발명에서는 결정성을 얻기 위해, 증착된 박막을 500 내지 800 °C에서 열처리할 수 있다.

<21> 본 발명의 BYT 박막은 분극 수치 및 전기적 피로 수준이 향상되어 우수한 강유전 특성을 가져 고속, 대용량, 저전력 및 비휘발성 특성을 갖는 FRAM 소자 등에 유용하게 사용될 수 있다.

<22> 이하 하기 실시예에 의하여 본 발명을 좀더 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

<23> 실시예 1: BYT 박막의 형성

<24> BYT 박막의 DLT-MOCVD 증착을 위해 전구체로는 $Bi(Ph)_3$ (Ph=페닐), $Y(tmhd)_3$ -PMDT (tmhd = 테트라메틸헵타디오네이트, PMDT=펜타메틸디에틸렌트리아민), $Ti(dmae)_4$ (dmae = 디메틸아미노에톡사이드)를 사용하여, 이를 각각 용매인 n-부틸아세테이트에 녹여 0.1 ml/분의 속도로 기화기로 주입하였다. 이 때 기화기의 온도는 240 °C로 유지하였다. 이어서, 이를 400 °C로 유지되며 Si 기판이 위치된 증착 반응기로 동시에 도입하여 기판과 접촉시킴으로써 기판상에 구조식 $Bi_{4-x}Y_xTi_3O_{12}$ ($x = 0.5$)의 BYT 박막을 증착시켰다(두께 100 nm). 이 때 운반기체로 Ar 200 sccm을 반응기체로 O_2 400 sccm을 함께 흘려주었다. 반응기의 압력은 1.5 Torr로 유지하였다.

<25> 이어서, 증착된 박막의 결정성을 얻기 위해 550, 650 및 750 °C에서 열처리를 수행하였다.

<26> 도 1은 본 발명에 따른 BYT 박막(a) 및 기존의 BLT 박막(b)의 결정성을 열처리 온도에 따라 비교하여 나타낸 것이다. 여기에서 보듯이, 본 발명의 BYT 박막은 기존의 BLT 박막과는 달리 (117)의 우선배향성을 가짐으로써 분극 수치가 커짐을 알 수 있다.

<27> 도 2 및 3은 각각 본 발명의 BYT 박막의 분극 수치 및 전기적 피로 정도를 나타낸 것이다. 여기에서 보듯이, 본 발명의 BYT 박막은 두께가 얇음에도 불구하고 FRAM 소자에 적용할 수 있는 정도의 분극 수치 및 우수한 전기적 피로 특성을 가짐을 알 수 있다.

【발명의 효과】

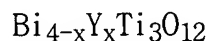
<28> 본 발명의 이트륨 도핑된 비스무스 티타네이트(BYT) 박막은 분극 수치 및 전기적 피로 수준이 향상되어 우수한 강유전 특성을 가져 고속, 대용량, 저전력 및 비휘발성 특성을 갖는 FRAM 소자에 유용하게 사용될 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

하기 화학식 1의 조성을 가진 비스무스 이트륨 티타네이트(BYT) 박막:

화학식 1



상기 식에서, x는 0.1 내지 2이다.

【청구항 2】

무기 기판상에 비스무스(Bi) 전구체, 티타늄(Ti) 전구체 및 이트륨(Y) 전구체의 각각의 증기를 도입하여 기판과 접촉시킴을 포함하는, 화학적 증착법에 의한 제 1 항의 화학식 1의 조성을 가진 BYT 박막의 제조방법.

【청구항 3】

제 2 항에 있어서,

Bi 전구체가 $\text{Bi}(\text{Ph})_3$, $\text{Bi}(\text{tmhd})_3$ (tmhd = 테트라메틸헵타디오네이트), $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$,

$\text{Bi}(\text{O}-t-\text{C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Bi}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ 또는 $\text{Bi}(\text{O}-t-\text{C}_5\text{H}_{11})_3$ 인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 4】

제 2 항에 있어서,

Ti 전구체가 $\text{Ti}(\text{dmae})_4$ (dmae = 디메틸아미노에톡사이드), $\text{Ti}(\text{dmap})_4$ (dmap: 디메틸아미

노프로판올), $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$, $\text{Ti}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$, $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ 또는 $\text{Ti}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3))_4$ 인 것을

특징으로 하는 방법.

【청구항 5】

제 2 항에 있어서,

Y 전구체가 $Y(tmhd)_3-PMDT$, $Y(tmhd)_3$ 또는 $Y(N(Si(CH_3)_3)_2)_3$ 인 것을 특징으로 하는 방법

【청구항 6】

제 2 항에 있어서,

250 내지 500 °C 범위의 온도에서 증착시킴을 특징으로 하는 방법.

【청구항 7】

제 2 항에 있어서,

화학적 증착방법이 DLI-MOCVD(Direct Liquid Injection-metal-organic chemical vapor deposition) 법인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 8】

제 7 항에 있어서,

각각의 전구체들을 용매에 녹여 전구체 용액을 제조한 다음, 이 용액을 기화기로 주입하여 200 내지 300 °C에서 기화시켜 전구체를 증기화하는 것을 특징으로 하는 방법.

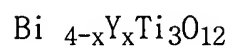
【청구항 9】

제 1 항에 따른 화학식 1의 BYT 박막을 강유전체 박막으로 포함하는 소자:

화학식 1

1020020059111

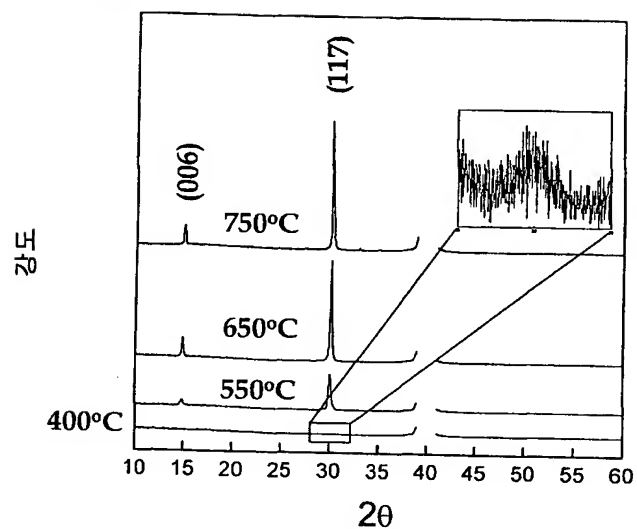
출력 일자: 2003/5/16



상기 식에서, x 는 0.1 내지 2이다.

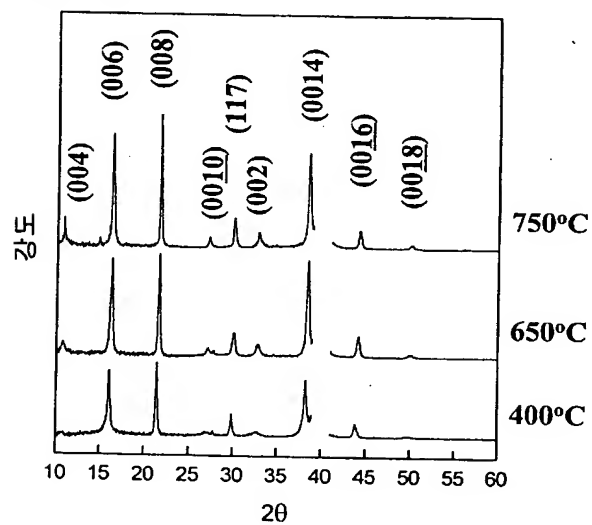
【도면】

【도 1a】



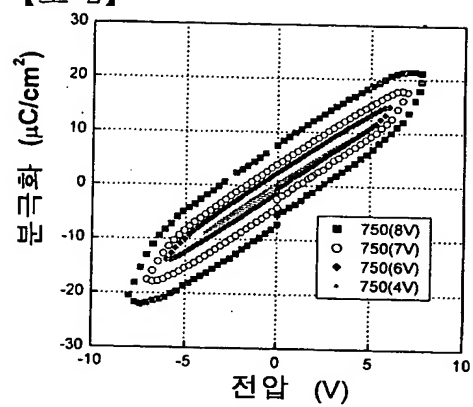
BYT 박막의 결정성

【도 1b】



BLT 박막의 결정성

【도 2】



【도 3】

